### PATENT COOPERATION TE TY

From the INTERNATIONAL E	BUREAU
--------------------------	--------

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION  (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP99/08370	Applicant's or agent's file reference 1320/9-PCT
International filing date (day/month/year) 02 November 1999 (02.11.99)	Priority date (day/month/year) 03 November 1998 (03.11.98)
Applicant KOELLIKER, Robert	
1. The designated Office is hereby notified of its election made    X   in the demand filed with the International Preliminary	Examining Authority on: 7.05.00) ational Bureau on:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Olivia RANAIVOJAONA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

THIS PAGE BLANK (USPTO)



#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 8/42, C08G 81/02, 85/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/26263

**A**1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

11. Mai 2000 (11.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/08370

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. November 1999 (02.11.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 50 658.9

3. November 1998 (03.11.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELO-TEX AG [CH/CH]; Industriestrasse 17a, CH-6203 Sempach-Station (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOELLIKER, Robert [CH/CH]; Unterhofstrasse 14, CH-6208 Oberkirch (CH).

(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: REDISPERSIBLE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING AND USING THE SAME, AND AQUEOUS SYSTEM CONTAINING THIS REDISPERSIBLE MATERIAL

(54) Bezeichnung: REDISPERGIERBARES MATERIAL, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWEN-DUNG SOWIE EIN WÄSSRIGES SYSTEM, ENTHALTEND DAS REDISPERGIERBARE MATERIAL

#### (57) Abstract

The present invention relates to a redispersible material mainly in the form of powder that contains a polymer comprising silanol groups provided with a protection group. The redispersible material may consist of a redispersible powder, an aqueous dispersion or an aqueous solution. This invention also relates to a method for producing this redispersible material, wherein said method involves reacting a polymer containing silanol groups with a compound having a protective function for the silanol groups, optionally followed by the production of a redispersible powdered material from the polymer provided with protection groups. This invention further relates to the use of the redispersible material in adhesives, plastic-containing cement-bound systems, plastic-bonded cement-free binders, wallpaper glues, dispersion colours, composite systems with fiberglass and the like. This invention is characterised in that the silanol groups can be temporarily protected in any polymer and in that the reactivity of said groups cannot be inhibited by unwanted reactions. The latent silanols can further be released in a targeted manner during end applications.

#### (57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein redispergierbares Material, insbesondere in Pulverform, das ein Silanolgruppen enthaltendes Polymer umfaßt, worin die Silanolgruppen mit einer Schutzgruppe versehen sind. Das redispergierbare Material kann in Form eines redispergierbaren Pulvers, einer wäßrigen Dispersion oder als wäßrige Lösung vorliegen. Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Materials durch Umsetzen eines silanolgruppenhaltigen Polymers mit einer Verbindung mit Schutzfunktion für die Silanolgruppen, gegebenenfalls mit anschließendem Gewinnen eines redispergierbaren pulvrigen Materials aus dem mit Schutzgruppen versehenen Polymer, zur Verfügung gestellt. Ferner betrifft die Erfindung auch die Verwendung des redispergierbaren Materials in Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, Tapetenkleister, Dispersionsfarben, Glasfaserverbundsystemen und dergleichen. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Silanolgruppen in einem beliebigen Polymer vorübergehend geschützt werden können, und damit die Reaktivität dieser Gruppen nicht durch unerwünschte Umsetzungen blockiert werden kann. Ferner sind die latent vorhandenen Silanole bei den Endanwendungen gezielt freisetzbar.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	ÜA	Ukraine
BR	Brasilien	IIL.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	-	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YÜ	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	2011	Zimbaowe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portuga!		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		•
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Redispergierbares Material, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung sowie ein wäßriges System, enthaltend das redispergierbare Material

Die vorliegende Erfindung betrifft ein redispergierbares Material, insbesondere in Pulverform, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung sowie ein wäßriges System, enthaltend das redispergierbare Material.

Es ist im Stand der Technik bekannt, wäßrige Polymerisatdispersionen (Latices), die selbst keine thermodynamisch stabilen Systeme darstellen, durch Dispergiermittel, wie Schutzkolloide oder Emulgatoren, zu stabilisieren. Neben den stabilisierten, wäßrigen Polymerisatdispersionen sind auch durch Trocknung zugängliche Pulver von Interesse, die aufgrund ihrer Eigenschaften, wie leichte Handhabung, einfache Lagerung und Transport sowie einfache Dosierbarkeit, wachsende Bedeutung erlangen.

15

20

25

30

10

8

5

Derartige Systeme können durch zielgerichtete Auswahl funktioneller Gruppen, die zu diesem Zweck in die eingesetzten Polymerisate eingeführt werden können, den erforderlichen Endanwendungen angepaßt werden. Es ist eine Vielzahl derartiger funktioneller Gruppen bekannt. Insbesondere gewinnen siliciumorganische Gruppen enthaltende Polymerzusammensetzungen aufgrund ihrer Reaktionen an Bedeutung. Beispielsweise beschreibt die EP 0 187 040 A2 ein modifiziertes Polyolefin, das ein Silan oder ein Alkoxysilan in copolymerisierter, gepfropfter oder chemisch gebundener Form enthält, welches wiederum an Polyvinylalkohol gebunden ist. Das modifizierte Polyolefin wird in Mehrschichtfolien und als Emulgatorpolymer in Polymermischungen eingesetzt. Ein ähnliches Produkt beschreibt die WO 85/04891, d.h. einen modifizierten Alkohol in Form eines NAD-Stabilisators (non aqueous dispersent, in der Regel ein Polyol, das ungesättigte Gruppen enthält, und zur Stabilisierung eines weiteren Polymers dient, indem es sterisch dessen Agglomeration verhindert), wobei dieser Alkohol aus der Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch ungesättigten siliciumhaltigen Verbindung hervorgeht. Es werden demnach mit dem Silan Si-O-C-Bindungen gebildet, die nicht reversibel lösbar sind. Die Silane werden daher ausschließlich WO 00/26263 PCT/EP99/08370

-2-

als Kopplungsmittel verwendet, die Eigenschaften freier Silangruppen spielen keine Rolle. Eine Herstellung von redispergierbaren Pulvern mit den beschriebenen Polymeren ist nicht möglich und auch nicht beabsichtigt.

5

10

15

20

25

30

Redispergierbare Pulver auf Basis von Siliciumgruppen enthaltenden Polymeren sind im Stand der Technik ebenfalls bekannt. Beispielsweise offenbart die EP 754 737 B Beschichtungszusammensetzungen, basierend auf einem redispergierbaren Pulver, das wasserlösliches Polymer und Organosiliciumverbindungen mit einer bestimmten Viskosität und einem speziellen Molekulargewicht enthält. Die Beschichtungszusammensetzung findet auf Metall, Holz, Kunststoffe sowie mineralische Substrate, wie Zementbeton, natürlichem Stein, Kalksandstein und dergleichen, Verwendung. Die DE 195 26 759 betrifft in Wasser redispergierbare vernetzbare Pulver, basierend auf ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Vinylestern mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls verzweigten Alkylcarbonsäuren, (Meth)Acrylestern mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls verzweigten Alkoholen, Olefinen, Dienen, Vinylaromaten und/oder Vinylhalogeniden sowie 0,05 bis 15,0 Gew.-% einer oder mehrerer ungesättigter Siliciumverbindungen, bezogen auf die gesamte Monomermischung.

Nach der Offenbarung der EP 0 228 657 B1 werden redispergierbare, mindestens eine organische Siliciumverbindung enthaltende Pulver bereitgestellt, enthaltend mindestens 30 Gew.-% organische Siliciumverbindung, wobei mindestens 50 Gew.-% einen Siedepunkt von mindestens 150°C bei 1020 hPa, durchschnittlich höchstens 1,8 SiC-gebundene organische Reste je Siliciumatom und je Molekül mindestens eine Si-H-, Si-OH- oder mindestens eine Si-O-R-Gruppe besitzen, wobei R durch eine Alkoxygruppe substituiert sein kann, sowie 5 bis 50 Gew.-% wasserlösliche Polmere, bezogen auf das Gesamtgewicht der organischen Siliciumverbindung. Die Herstellung der Pulver erfolgt durch Sprühtrocknen in bekannter Weise. Vor dem Versprühen können weitere Zusatzstoffe zugegeben werden, wie Lösungsmittel, Emulgatoren, Antischaummittel, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe und dergleichen. Eine reversible Umsetzung mit den siliciumhaltigen Gruppen ist nicht beschrieben.

5

10

15

20

25

30

Ferner beschreibt die WO 95/20626 in Wasser redispergierbare Dispersionspulverzusammensetzungen auf der Basis von wasserunlöslichen Polymeren und einer oder mehreren Organosiliciuniverbindungen. Die Herstellung erfolgt durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren in Gegenwart einer oder mehrerer in Wasser dispergierbarer Organosiliciumverbindungen und Sprühtrocknen der erhaltenen Produkte, gegebenenfalls vor oder nach der Zugabe von Zusatzstoffen, wie Schutzkolloiden und Antiblockmitteln. Als geeignete Schutzkolloide werden Polyvinylalkohole, deren Derivate, Polysaccharide in wasserlöslicher Form, wie Stärke, Cellulose, Proteine, synthetische Polymere und dergleichen, als Antiblockmittel Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat, Talk, Gips, Kieselsäure und Silikate aufgeführt. Das Schutzkolloid in Form von Polyvinylalkohol wird nur optional zugesetzt. Ferner kann das Sprühtrocknen alternativ vor oder nach Zugabe des Polyvinylalkohols erfolgen, wobei der Polyvinylalkohol ausschließlich die Funktion eines Schutzkolloids erfüllt. Die Voraussetzungen einer Umsetzung der siliciumhaltigen Gruppe mit dem Polyvinylalkohol unter Bildung einer reversibel lösbaren Bindung liegen nicht vor, und dies ist auch nicht beabsichtigt.

Die Druckschrift WO 95/20627 der Wacker-Chemie GmbH mit demselben Anmeldetag wie die WO 95/20626 beschreibt im wesentlichen dieselben redispergiebaren Pulver. Jedoch werden die wäßrige Organopolymerdispersion und die wäßrige Dispersion der Siliciumverbindung entweder gemeinsam versprüht und getrocknet oder getrennt versprüht und gemeinsam getrocknet. Auch hier können vor dem Versprühen und Trocknen gegebenenfalls Hilfsstoffe zugesetzt werden.

Bekanntermaßen sollen in den oben beschriebenen siliciumorganischen Polymeren, ob als redispergierbare Pulver oder in einer anderen Darreichungsform, die vorhandenen Siliciumgruppen mit anorganischen Substraten, wie Glas, Holz, Sand, zementhaltigen Materialien oder ähnlichen Substraten, reagieren. Copolymerisierbare Oxysilane, wie sie typischerweise in einem Polymer vorliegen, hydrolysieren unter üblichen Reaktionsbedingungen innerhalb von Minuten zu den reaktiven Silanolen. Dies gibt die nachfolgende Raktionsgleichung (1) wieder:

-4-

Polymer-Si-OR + 
$$H_2O \rightarrow Polymer-Si-OH + ROH$$
 (1)

Da anorganische SiO<sub>2</sub> enthaltende Materialien, wie Zement, Mörtel und auch Glas, in einem gewissen Umfang latente Si-OH-Gruppen besitzen, können Silan-modifizierte Latices kovalente, irreversible Bindungen zum anorganischen Material ausbilden. Hierdurch werden verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Adhäsion oder Flexibilität, d.h. des Abbindeverhaltens und der Verarbeitbarkeit der Endprodukte erzielt. Derartige Umsetzung eines Silanolgruppen enthaltenen Polymers mit einer anorganischen Matrix, die latente Si-OH-Gruppen aufweist, gibt nachfolgende Reaktionsgleichung (2) wieder:

5

10

15

20

25

30

Polymer-Si-OH + HO-Si-Matrix 
$$\rightarrow$$
 Polymer-Si-O-Si-Matrix + H<sub>2</sub>O (2)

Aus der obigen Reaktionsgleichung (2) ergibt sich unmittelbar, daß auch die Silanolgruppen enthaltenden Polymere im wäßrigen System miteinander reagieren und unter Wasserabspaltung folgende Reaktionsgleichung (3) auftritt:

Polymer-Si-OH+HO-Si-Polymer 
$$\rightarrow$$
 Polymer-Si-O-Si-Polymer+H<sub>2</sub>O (3)

Diese Reaktion (3) stellt eine unerwünschte Nebenreaktion der Silanolgruppen dar, die mit der beabsichtigten Umsetzung nach der obigen Reaktionsgleichung (2) in Konkurrenz tritt. Es werden keine lösbaren Bindungen gebildet, wodurch die enthaltenen Silanolgruppen ihre Aktivität verlieren und für die eigentliche Umsetzung nicht mehr zur Verfügung stehen. Demzufolge werden die Polymerpartikel durch Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen irreversibel vernetzt. Um einer derartigen Umsetzung vorzubeugen, d.h. eine irreversible Bindungsbildung zu verhindern, werden im Stand der Technik entweder keine Si-OH-Gruppen im Polymermaterial eingesetzt oder es werden gezielt Verbindungen ausgewählt, die derartige Reaktionen nicht eingehen können und somit unter den Reaktionsbedingungen hydrolysestabil sind. Solche siliciumgruppenhaltigen Polymere zeigen jedoch für die Endanwendungen eine zumeist wesentlich

verringerte Reaktivität (vgl. Reaktionsgleichung (2)), wodurch aggressivere Reaktionsbedingungen notwendig sind oder die gewünschten Kopplungsreaktionen der Silanole mit den Matrixmaterialien, wie mit zementhaltigen Produkten und dergleichen, nur in unzureichendem Maße eintreten.

5

Dies spielt um so mehr bei der Überführung der Polymermaterialien in redispergierbare Pulver eine Rolle, wo die oben beschriebene Nebenreaktion (Reaktionsgleichung (3)) bei der Herstellung der redispergierbaren Pulver durch Entfernen des Wassers, beispielsweise durch Sprühtrocknen, zur Hauptreaktion wird.

10

15

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Silanolfunktionalitäten enthaltende Polymere zur Verfügung zu stellen, wobei die Silanolgruppen in wäßrigen Systemen durch Ausbildung irreversibler Bindungen nicht desaktiviert werden sollen und somit vorteilhafte oder in Einzelfällen verbesserte Eigenschaften in ihren Endanwendungen, wie beispielsweise in kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, zeigen und aufgrund von wünschenswerten Folgereaktionen zu verbesserten Anwendungsprodukten führen. Auch soll eine hohe Konzentration von derartigen Silanolgruppen im Polymer möglich sein. Ferner sollen aus dem silanolgruppenhaltigen Polymeren sowohl wäßrige Dispersionen als auch redispergierbare Pulver gewinnbar sein, ohne daß eine Desaktivierung nach dem Redispergieren erfolgt. Darüber hinaus soll die Auswahl der polymeren Ausgangsmaterialien flexibel gestaltbar sein.

20

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein redispergierbares Material, insbesondere in Pulverform, das ein Silanolgruppen enthaltendes Polymer umfaßt, worin die Silanolgruppen mit einer Schutzgruppe versehen sind.

25

30

Demzufolge wird durch Schützen der in einem Polymer enthaltenen Silanolgruppen eine vorzeitige Desaktivierung durch irreversible Bindungsbildung unterbunden. Die Schutzgruppe blockiert die aktiven Zentren in Form der Silanolgruppen vorübergehend gegen den Angriff von Reagenzien, wie beispielsweise weiterer Silanolgruppen, so daß Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Substitution, Kondensation und der-

WO 00/26263 PCT/EP99/08370

-6-

gleichen nicht stattfinden können. Man bezeichnet derartige durch eine Schutzgruppe vorübergehend reaktionsunfähig gemachten funktionellen Gruppen auch als sogenannte "latente" Gruppen.

5

10

15

20

25

30

Erfindungsgemäß ist das Polymer nicht besonders beschränkt, so lange es Silanolgruppen besitzt. Unter den Begriff "Polymer" fallen Homopolymere, Copolymere,
Blockpolymere oder Pfropfpolymere und auch Oligomere. Für den Fachmann ist ersichtlich, daß zahlreiche (co)polymerisierbare Ausgangsmonomeren die Voraussetzungen zur Herstellung für diese Polymere erfüllen können. Beispielhaft seien genannt
Vinylester-Homo- oder Copolymere, (Meth)Acrylsäureester-Homo- oder Copolymere,
Homo- oder Copolymere von Dienen, Vinylaromaten, Vinylhalogenverbindungen,
Fumar- und/oder Maleinsäurederivaten sowie Polyadditions- und Polykondensationspolymere, wie Polyurethane, Polyester, Polyether, Polyamide, Epoxidharze,
Melaminformaldehydharze, Phenolformaldehydharze und dergleichen. Diese Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und insbesondere keine Einschränkung in ihrer Auswahl. Vielmehr sind dem Fachmann ohne weiteres andere Monomere/Polymere ersichtlich, die in Frage kommen können. Das Polymer kann jeder
beliebige Latex oder auch ein Lösungspolymer sein.

Eine einsetzbare Schutzgruppe muß selektiv und in möglichst einfacher Art und Weise durch Umsetzen mit den Silanolgruppen einführbar und danach wieder entfernbar sein. Es kann dies jede chemische Gruppe sein, die reversibel mit der Silanolgruppe reagiert. Bevorzugt geht die Schutzgruppe auf eine hydroxygruppenhaltige Verbindung, insbesondere ein Polyol zurück. Die einsetzbaren Polyole sind im Rahmen der Erfindung nicht besonders beschränkt. Der Begriff "Polyol" soll hier insbesondere einen mehrwertigen Alkohol umfassen, d.h. eine beliebige organische Verbindung, die mindestens zwei alkoholische Hydroxygruppen im Molekül enthält. Hierunter fallen beispielsweise Diole, wie 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,4-butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, 1,10-Decandiol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 1,6-Hexandiol, Glykole, wie Glykol, Neopentylglykol, Polyethylenglykol oder Polyetherglykol, Triole, wie 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpro-

pan, Trimethylolethan, Glycerin oder auch vierwertige Alkohole (Tetrite), wie Threit, Erythrit, Mesoerythrit und auch Pentaerythrit (Tetramethylolethan). Selbstverständlich kann es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyolen auch um sogenarinte Zuckeralkohole handeln, d.h. durch Reduktion der Carbonylfunktion entstandene Polyhydroxyverbindungen, die zwar selbst keine Zucker sind, aber doch süß schmecken. Beispielsweise seien genannt Pentite, wie Arabit, Adonit oder Xylit, Hexite, wie Sorbit, Inosit, Mannit oder Dulcit (Galactit). Ferner sollen auch Zucker umfaßt sein, wie Pentosen und Hexosen, z.B. Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Glukose, Mannose, Idose, Galaktose, Talose, Fruktose und dergleichen. Vorzugsweise werden Polyole verwendet, die nach Abspaltung im System verbleiben können, wodurch ein zusätzlicher Entfernungsschritt entfallen kann. Bevorzugt sind höhermolekulare Systeme, insbesondere Polyole, die gleichzeitig auf ein Latexteilchen stabilisierend wirken, wie beispielsweise der als Schutzkolloid wirkende Polyvinylalkohol.

15

20

25

10

5

Gegenstand der Erfindung ist auch ein wäßriges System, enthaltend das oben beschriebene redispergierbare Material. Es kann sich hierbei um kolloiddisperse Systeme handeln, wobei eine Phase (disperse Phase) in der anderen (Dispersionsmittel) verteilt vorliegt. Je nach Verteilungsgrad unterscheidet man grobdisperse, kolloiddisperse und molekulardisperse Systeme. Es sollen hier molekulardisperse Systeme mitumfaßt sein, die als vollkommen klare Flüssigkeiten erscheinen, d.h. sogenannte echte Lösungen. Es hat sich gezeigt, daß unabhängig von der vorliegenden Form des latente Silanolgruppen enthaltenen Polymers - in Form eines redispergierbaren Pulvers, einer Dispersion oder Lösung - stabile Systeme erhalten werden, die vorübergehend desaktiviert sind. In einfacher Art und Weise und mit hohen Ausbeuten ist es dann möglich, unabhängig vom gewählten System, ein Abspalten der Schutzgruppe unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise durch Säurehydrolyse, Hydrogenolyse, Photolyse oder ein anderes Verfahren, zu erreichen.

30

Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Materials, wie es oben beschrieben wurde, durch Umsetzen eines sila5

10

15

20

25

30

nolgruppenhaltigen Polymers mit einer Verbindung mit Schutzfunktion für die Silanolgruppen, gegebenenfalls mit anschließendem Gewinnen eines redispergierbaren pulvrigen Materials aus dem mit Schutzgruppen versehenen Polymer.

Grundsätzlich kann als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ein beliebiges Polymer mit Silanolgruppen eingesetzt werden, wobei selbstverständlich auch kommerziell erhältliche Polymere verwendbar sind. Nach dem Verfahren der Erfindung werden die Silanolgruppen im Polymer durch Umsetzen mit einer Verbindung, die eine entsprechende Schutzfunktion für die Si-OH-Gruppe besitzt, geschützt. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird hierfür eine Verbindung mit mindestens einer Hydroxygruppe herangezogen, wobei bevorzugt die oben bezeichneten Polyole für diesen Zweck eingesetzt werden. Dem Fachmann sind derartige Umsetzungen sowie die einzuhaltenden Reaktionsbedingungen bekannt. Es können daher abhängig von der gewählten Hydroxyverbindung die Temperatur, die Menge und die weiteren Bedingungen für die Umsetzung in einfacher Art und Weise bestimmt und eingestellt werden.

Um das Verfahren der Erfindung technologisch zu veranschaulichen, wird nachfolgend die Reaktion einer Triolgruppe mit einem Silanolgruppen haltigen Polymer anhand der Reaktionsgleichung (4) gezeigt:

Polymer-Si OH + HO

OH + HO

$$R_1$$
 $-3H_2O$ 

Polymer-Si

 $R_2$ 
 $R_1$ 
 $R_2$ 
 $R_1$ 
 $R_2$ 
 $R_1$ 
 $R_2$ 

Durch Wasserabspaltung in bekannter Weise wird aus der Silanolgruppe und dem Glycerinderivat eine reversible Bindung ausgebildet, wobei man die entstehende Verbindung im weitesten Sinne auch als dreizähnigen Chelat-Komplex bezeichnen kann. Selbstverständlich muß es sich im vorliegenden Fall nicht notwendigerweise um

5

15

20

25

30

ein Glycerinderivat handeln, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils Alkylreste repräsentieren, sondern es kann sich bei dieser Verbindung um einen beliebige organische Verbindung mit drei Hydroxygruppen handeln, beispielsweise um einen Ausschnitt aus einem Polyvinylalkohol. Dieses Polymer mit latenten Silanolgruppen ist zunächst eine stabile Verbindung, bei der die ausgebildete Bindung jedoch in einfacher Art und Weise wieder gespalten werden kann. Dies geschieht wie nachfolgend in Reaktionsgleichung (5) dargestellt:

Die oben dargestellte Freisetzung der Silanolgruppen durch Abspaltung der Triolgruppe kann in üblicher Art und Weise durchgeführt werden. Dies kann beispielsweise durch entsprechende Änderung des pH-Werts, entweder durch Zugabe eines Feststoffs, wie einer festen Säure in Form von Zitronensäure oder Oxalsäure, bzw. einer festen Base, wie Calciumhydroxid, Natriumhydroxid oder Zement, oder aber durch entsprechende Matrix-Komponenten bei der Endanwendung erfolgen. Hierdurch können die reaktiven Gruppen gezielt freigesetzt werden, ohne daß sie zuvor durch unerwünschte Reaktionen bereits abreagieren und so irreversibel blockiert bleiben. Selbstverständlich müssen nicht alle in Polymer vorhandenen HO-Si-Gruppen mit einer Schutzgruppe geschützt werden. Es kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch eine partielle Blockierung erfolgen, so daß gezielt Silanolgruppen ohne Schutzgruppe im Polymer verbleiben. Bei einem Triol kann beispielsweise eine quantitative Umsetzung vorliegen, d.h. 100% HO-Si- pro HO-C-Gruppe wird geschützt. Bei einem Polyol, wie z.B. Polyvinylakohol, kann z.B. eine geeignete Umsetzung bis zu 50% HO-Si- pro HO-C-Gruppe (Molverhältnis) erreicht werden.

-10-

Das erfindungsgemäß hergestellte Polymer mit den geschützten Silanolgruppen kann in Form einer wäßrigen Dispersion oder Lösung verwendet werden. Auch kann durch Entfernen des Wassers in üblicher Weise durch Trocknen, insbesondere durch Sprühoder Gefriertrocknen, ein redispergierbares Pulver erhalten werden. Ein besonders günstiges Verfahren zum Trocknen der wäßrigen Dispersion ist das Verfahren der Sprühtrocknung, womit größere Pulvermengen erzeugt werden können. Hiernach wird die wäßrige Dispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert, wobei vorzugsweise Trockenluft und die versprühte wäßrige Dispersion im Gleichstrom durch den Trockner geführt werden und bei Bedarf bekannte Trockenhilfsmittel mitverwendet werden können. Das redispergierbare Pulver kann als pulverförmige Fertigmischung verwendet werden, die nur noch mit Wasser angerührt werden muß. Es kann je nach dem gewünschten Anwendungszweck in mehr oder weniger konzentrierter Form in Wasser redispergiert werden. Anschließend kann, wie bereits beschrieben, eine gezielte Freisetzung der Silanolgruppen im redispergierten Pulver erfolgen.

Das erfindungsgemäße redispergierbare Material kann in Form eines redispergierbaren Pulvers, einer wäßrigen Dispersion oder Lösung vielseitig Verwendung finden. So eignet es sich zur Verwendung in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, in kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere in Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionsfarben und Glasfaserverbundsystemen.

25

30

5

10

15

20

Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind sehr vielfältig. Die Erfindung ermöglicht es, ein redispergierbares Material bereitzustellen, das vorübergehend desaktivierte Silanolgruppen aufweist, die gezielt aktiviert werden können. Dies gilt nicht nur für wäßrige Systeme, sondern auch für die aus dem Material herstellbaren redispergierbaren Pulver. Somit können sehr hohe Gehalte reaktiver Silanolgruppen zur Verfügung gestellt werden, die generell zu verbesserten Eigenschaften der Endpro-

5

10

15

30

dukte führen, da in hohem Maße vernetzte Systeme erhalten werden können, die eine wesentlich verbesserte Adhäsion, zeigen. Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Materialien bezüglich der quantitativen und qualitativen Rahmenbedingungen gegenüber den eingangs geschilderten Lehren des Standes der Technik eine überraschende Flexibilität. Durch Vorsehen geschützter Silanolgruppen kann eine verzögerte Umsetzung bzw. Vernetzung während der Endanwendung erreicht werden, wodurch die Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit zusätzlich verbessert werden. In vorteilhafter Weise können auch Polymere mit sehr hohem Gehalt an Silanolgruppen zur Verfügung gestellt werden, wodurch die erwünschten Eigenschaften mit steigenden Konzentrationen der vorhandenen Silanolgruppen um so mehr in Erscheinung treten. Derartig hohe Silanol-Konzentrationen sind bislang bei den bekannten Polymeren nicht möglich. Ferner kann auch das Polymer mit latenten Silanolgruppen direkt eingesetzt werden, wobei bei Anwendung sehr geringer Teilchengrößen diese direkt als Primer verwendbar sind. Das erfindungsgemäße redispergierbare Material zeigt zudem sehr günstige Eigenschaften, wie verbesserte Verarbeitbarkeit, bessere Adhäsion, höhere Flexibilität, gute Wasserbeständigkeit und höhere Lagerstabilität. Darüber hinaus liegt ein Vorteil des redispergierbaren Materials darin, daß in den angesprochenen Endanwendungen generell verbesserte Eigenschaften auftreten.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen beschrieben. Dem Fachmann sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

#### 25 **Beispiele**

#### Beispiel 1

In einen 2 Liter Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden 61 g Polyvinylalkohol (PVA) mit einem Hydrolysegrad von 88% und einer Viskosität von 5,7 mPas (als 4%ige wäßrige Lösung), gelöst in 791 g Wasser,

ď.

sowie 7,5 g Natriumbicarbonat gegeben. Diese Lösung wurde auf 70°C thermostatisiert. Anschließend wurde eine erste Monomermischung, bestehend aus 38,2 g Butylacrylat, 38,2 g Styrol und 3,05 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Silane A-174 der Firma Witco Corp.), und fünf Minuten später 7,5 g Tertiärbutylhydroperoxid (70%ig in Wasser) zugegeben. Anschließend wurden während 6 Stunden 4,5 g Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C der Firma BASF), als 10%ige wäßrige Lösung, in den Reaktor zudosiert. Nach einer halben Stunde wurden 687,4 g einer zweiten Monomermischung, bestehend aus 343,7 g Butylacrylat und 343,7 g Styrol, kontinuierlich während 4,5 Stunden zudosiert. Am Ende der Monomerdosierung wurden 2,1 g Tertiärbutylhydroperoxid zur Reaktionsmischung gegeben. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 7 Stunden wurde die entstandene Dispersion abgekühlt und analysiert. Der Festkörper betrug 49,2%, der pH-Wert 8,1 und die Viskosität 2.820 mPas (nach Epprecht, Becher D und Stufe 13).

#### Beispiel 2

5

10

15

20

25

30

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei in den Glasreaktor 53,7 g PVA, gelöst in 695 g Wasser, 6,6 g Natriumbicarbonat und 3,85 g eines Tensidgemisches (nichtionisch/anionisch, ca. 45% ig in Wasser) zugegeben wurden. Die erste Monomermischung, bestehend aus 32,15 g Butylacrylat, 32,15 g Styrol, 8,1 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 0,15 g Acrylsäure, wurde während einer Stunde kontinuierlich zudosiert. Nach Zulaufende wurden 6,6 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben, gefolgt von einem 4,75 stündigen Zulauf von 4,0 g Natriumformaldehydsulfoxylat als 10% ige wäßrige Lösung. Eine halbe Stunde später wurde die zweite Monomermischung, bestehend aus 302,0 g Butylacrylat, 302,0 g Styrol, als kontinuierlicher Zulauf während 3 Stunden gestartet. Nach Ablauf des zweiten Monomerzulaufes wurden 1,8 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben und die Temperatur wurde auf 85°C erhöht. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 6,5 Stunden wurde die entstandene Dispersion abgekühlt und analysiert. Der Festkörper betrug 49,7%, der pH-Wert 7,5 und die Viskosität 2.400 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

#### Beispiel 3

Peispiel 2 wurde wiederholt, wobei der erste Monomerzulauf aus 33,3 g Butylacrylat, 33,3 g Styrol, 5,4 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 0,15 g Acrylsäure bestand. Der Festkörper betrug 50,0%, der pH-Wert 7,4 und die Viskosität 1.730 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

#### **Beispiel 4**

5

15

20

25

30

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei der erste Monomerzulauf aus 34,35 g Butylacrylat, 34,35 g Styrol, 2,7 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 0,15 g Acrylsäure bestand. Der Festkörper betrug 49,6%, der pH-Wert 7,4 und die Viskosität 1.740 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

#### Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in den Glasreaktor 44,5 g PVA mit einem Hydrolysegrad von 98,4% und einer Viskosität von 3,7 mPas (als 4%ige wäßrige Lösung), gelöst in 550 g Wasser und 5,6 g Natriumbicarbonat zugegeben wurden. Diese Lösung wurde auf 80°C thermostatisiert. Die erste Monomermischung, bestehend aus 20,0 g Butylacrylat, 19,9 g Styrol, 15,6 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 0,11 g Acrylsäure, wurde während einer Stunde kontinuierlich zudosiert. Nach Zulaufende wurden 11,1 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben, gefolgt von einem 5,75 stündigen Zulauf von 6,5 g Natriumformaldehydsulfoxylat als 10%ige wäßrige Lösung. Eine Stunde später wurde die zweite Monomermischung, bestehend aus 247,7 g Butylacrylat und 247,7 g Styrol, als kontinuierlicher Zulauf während 4 Stunden gestartet. Nach Ablauf des zweiten Monomerzulaufes wurden 3,0 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben und die Temperatur wurde auf 90°C erhöht. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 7,25 Stunden wurde die entstandene Dispersion abgekühlt und analysiert. Der Festkörper betrug 47,7%, der pH-Wert 7,4 und die Viskosität 740 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

### Beispiel 6

5

10

15

20

25

30

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in den Glasreaktor 44,2 g PVA mit einem Hydrolysegrad von 98,4% und einer Viskosität von 3,7 mPas (als 4%ige wäßrige Lösung), gelöst in 551 g Wasser, gegeben wurden. Diese Lösung wurde auf 75°C thermostatisiert. Die erste Monomermischung, bestehend aus 46,4 g Vinylacetat und 8,8 g Vinyltrimethoxysilan (der Firma Fluka), wurde während einer Stunde kontinuierlich zudosiert. Nach Zulaufende wurden 15,5 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben, gefolgt von einem 4,5 stündigen Zulauf von 6,8 g Natriumformaldehydsulfoxylat als 10%ige wäßrige Lösung. Nach einer halben Stunde wurde die Temperatur auf 80°C erhöht. Nach einer weiteren halben Stunde wurde die zweite Monomermischung, bestehend aus 110,4 g Butylacrylat und 386,9 g Vinylacetat, als kontinuierlicher Zulauf während 3 Stunden gestartet. Nach Ablauf des zweiten Monomerzulaufes wurden 4,0 g Tertiärbutylhydroperoxid hinzugegeben und die Temperatur wurde auf 90°C erhöht. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 6,25 Stunden wurde die entstandene Dispersion abgekühlt und analysiert. Der Festkörper betrug 48,9%, der pH-Wert 2,4 und die Viskosität 1020 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

#### Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel 1)

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei der erste Monomerzulauf nur aus 36,2 g Butylacrylat, 36,2 g Styrol und 0,15 g Acrylsäure bestand. Der Festkörper betrug 50,0%, der pH-Wert 7,4 und die Viskosität 2.010 mPas (nach Epprecht, Becher C und Stufe 13).

#### Beispiel 8 (Anwendungsbeispiel 1)

Die Beispiele 2, 3, 4 und 7 wurden auf übliche Weise zu einem redispergierbaren Pulver sprühgetrocknet. Die erhaltenen Dispersionspulver wurden zu je 8,5 Teilen mit Quarzsand 0,1 - 0,3 mm (57,7 Teile), Portlandzement CEM I 52,5 (30,7 Teile), Cal-

5

10

15

20

25

ciumhydroxid (2,8 Teile) und modifizierte Methylhydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 6000 mPas (als 2%ige wäßrige Lösung; 0,4 Teile) vermischt und mit Wasser (21 Teile) angerührt. Der erhaltene Mörtel wurde auf eine Betonplatte appliziert und anschließend Steinzeugfließen (5x5 cm) ins Mörtelbett eingelegt. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Fliesen 10 mm über die Längskante der Betonplatte vorsteht um Scherhaftfestigkeiten zu messen. Nach 14 Tagen bei Normklima (23°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit) bzw. 7 Tagen bei Normklima und 7 Tagen Lagerung in Wasser wurden die Scherhaftfestigkeiten in Anlehnung an DIN 53 265 gemessen. Die erhaltenen Werte (Tabelle 1) zeigen deutlich, daß bei Erhöhung des Silangehaltes sowohl die Höchstkraft, als auch die Verformung zunimmt.

Tabelle 1: Scherhaftzugfestigkeiten (Höchstkraft und Verformung) nach Trockenund Naßlagerung

Disp. Pulver	Silangehalt (%) auf	Höchstkraft	Verformung	Höchstkraft naß	Verformung naß
erhalten aus	100T Monomer	trocken	trocken		
Bsp. 2	1,2	6,2 kN	0,30 mm	1,22 kN	0,11 mm
Bsp. 3	0,8	4,5 kN	0,23 mm	0,64 kN	0,06 mm
Bsp. 4	0,4	5,2 kN	0,23 mm	0,67 kN	0,07 mm
Bsp. 7	0,0	2,3 kN	0,20 mm	0,27 kN	0,05 mm

Beispiel 9 (1:1 Verhältnis)

172,5 g eines kommerziellen wasserdispergierten Polymers mit aktiven Silanolgruppen mit einem Feststoffanteil von 29,0% (Kanebinol KD-20 der Firma Nippon-NSC) wurden mit 250,0 g Polyvinylalkohol (PVA; als 20,0% ige wäßrige Lösung) mit einem Hydrolysegrad von 88% und einer Viskosität von 5,7 mPas (als 4% ige wäßrige Lösung), vermischt und während 5 Minuten leicht gerührt. Das Polymergemisch wurde auf übliche Weise zu einem redispergierbaren Pulver sprühgetrocknet. Es resultierte ein weißes, rieselfähiges Pulver, welches in Wasser redispergiert. Die Sprühtrocknung wie auch die nachfolgende Redispergierung sind vergleichbar mit kommerziellen Dispersionspulvern.

-16-

#### Beispiel 10 (2:1 Verhältnis)

Das Beispiel 9 wurde wiederholt, wobei 230,0 g des kommerziellen wasserdispergierten Polymers mit aktiven Silanolgruppen mit einem Feststoffanteil von 29,0% (Kanebinol KD-20 der Firma Nippon-NSC) mit 166,5 g Polyvinylalkohol (PVA; als 20,0% ige wäßrige Lösung) vermischt und während 5 Minuten leicht gerührt wurde. Das Polymergemisch wurde auf übliche Weise zu einem redispergierbaren Pulver sprühgetrocknet. Es resultierte ein weißes, rieselfähiges Pulver, welches in Wasser redispergiert. Die Sprühtrocknung wie auch die nachfolgende Redispergierung sind vergleichbar mit kommerziellen Dispersionspulvern.

#### **Beispiel 11**

5

10

15

20

3,45 g eines kommerziellen wasserdispergierten Polymers mit aktiven Silanolgruppen mit einem Feststoffanteil von 29,0 % (Kanebinol KD-20 der Firma Nippon-NSC) wurden mit 5,0 g Polyvinylalkohol (PVA; als 20,0 % ige wäßrige Lösung) mit einem Hydrolysegrad von 88% und einer Viskosität von 5,7 mPas (als 4%ige wäßrige Lösung), vermischt und während 5 Minuten leicht gerührt. Das Polymergemisch (trübe Lösung) wurde gefriergetrocknet. Das daraus resultierende Material wurde mit Wasser vermischt und leicht gerührt. Sofort wurde das Wasser wieder trüb, was auf eine Redispergierung des Materials schließen läßt. Analog wurde mit dem ungeschützten wasserdispergierten Polymer verfahren, wobei keine Schutzgruppe (z.B. Polyvinylalkohol) zugegeben wurde. Das gefriergetrocknete Material wurde ebenfalls mit Wasser vermischt und leicht gerührt. Das Wasser blieb jedoch klar, auch nach starkem Rühren und längerer Zeit im Wasser. Daraus kann geschlossen werden, daß das Material während oder nach dem Gefriertrocknen vernetzte und ein hochmolekulares, wasserunlösliches Polymer bildete.

25

#### Beispiel 12

5

10

15

20

Beispiel 9 wurde wiederholt, wobei 17,25 g eines kommerziellen wasserdispergierten Polymers mit aktiven Silanolgruppen mit einem Feststoffanteil von 29,0% (Kanebinol KD-20 der Firma Nippon-NSC) wurden mit 25,0 g Polyvinylalkohol (PVA; als 20,0% ige wäßrige Lösung) vermischt und während 5 Minuten leicht gerührt. Anschließend wurden 90,0 g (bezogen auf den Feststoffanteil) einer für die Dispersionspulverherstellung üblicherweise verwendeten Dispersion (Basis Ethylen-Vinylacetat) hinzugegeben, und mit Wasser einen Feststoffanteil von 25% eingestellt. Anschließend wurde nochmals 5 Minuten leicht gerührt. Das Polymergemisch wurde auf übliche Weise zu einem redispergierbaren Pulver sprühgetrocknet. Es resultierte ein weißes, rieselfähiges Pulver, welches in Wasser redispergiert. Die Sprühtrocknung wie auch die nachfolgende Redispergierung sind vergleichbar mit kommerziellen Dispersionspulvern.

Beispiel 13

Beispiel 12 wurde wiederholt, wobei nur 45,0 g Polyvinylalkohol und 91,0 g Dispersion (bezogen auf den Feststoffanteil) vermischt und mit Wasser auf einen Feststoffanteil von 25% verdünnt wurde. Nach einer Rührzeit von 5 Minuten wurde das Polymergemisch auf übliche Weise zu einem redispergierbaren Pulver sprühgetrocknet. Es resultierte ein weißes, rieselfähiges Pulver, welches in Wasser redispergiert.

#### Beispiel 14 (Anwendungsbeispiel 2)

25

30

Die Beispiele 9, 10, 12 und 13 wurden zu je 5 Teilen mit Quarzsand 0,1 - 0,3 mm (38,8 Teile), Portlandzement CEM I 52,5 (33,8 Teile), Calciumcarbonat (21,7 Teile); Cellulosefaser (0,5 Teile) und Methylhydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 2000 mPas (als 2%ige wäßrige Lösung; 0,5 Teile) vermischt und mit Wasser (20 - 21 Teile) angerührt. Der erhaltene Mörtel wurde auf eine Betonplatte appliziert und anschließend Steinzeugfließen (5x5 cm) ins Mörtelbett eingelegt. Nach 28 Tagen bei

Normklima (23°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit) bzw. 7 Tagen bei Normklima und 21 Tagen Lagerung in Wasser wurden die Haftzugfestigkeiten in Anlehnung an prEN 1348 (Okt. 1993) gemessen. Die erhaltenen Werte (Tabelle 2) zeigen deutlich, daß mit dem System Silan/ PVOH gegenüber den anderen Systemen verbesserte Haftzugfestigkeiten erzielt werden.

Tabelle 2: Haftzugfestigkeiten nach Trocken- und Naßlagerung

Disp. Pulver	trocken	naß
Bsp. 9	1,00 N/mm²	0,51 N/mm <sup>2</sup>
Bsp. 12	1,40 N/mm <sup>2</sup>	0,35 N/mm <sup>2</sup>
Bsp. 13	1,07 N/mm²	0,28 N/mm <sup>2</sup>
KD20	0,16 N/mm <sup>2</sup>	0,04 N/mm²

10

5

\* \* \*

#### Patentansprüche

5

1. Redispergierbares Material, insbesondere in Pulverform, das ein Silanolgruppen enthaltendes Polymer umfaßt, worin Silanolgruppen mit einer Schutzgruppe versehen sind.

10

2. Redispergierbares Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzgruppe auf eine hydroxygruppenhaltige Verbindung zurückgeht.

15

3. Redispergierbares Material nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxygruppenhaltige Verbindung ein Polyol ist.

Polyol ein mehrwertiger Alkohol in Form von Trimethylolpropan, Glykol, Diethylenglykol, Butantriol, Pentantriol, Hexantriol und/oder Pentaerythritol oder ein Polymer mit mehr als zwei Hydroxygruppen, insbesondere Polyvinylalko-

Redispergierbares Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das

20 hol, ist.

4.

20

5. Wäßriges System, enthaltend das redispergierbare Material nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4.

25

6. Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Umsetzen eines silanolgruppenhaltigen Polymers mit einer Verbindung mit Schutzfunktion für die Silanolgruppen, gegebenenfalls mit anschließendem Gewinnen eines redispergierbaren pulvrigen Materials aus dem mit Schutzgruppen versehenen Polymer. WO 00/26263 PCT/EP99/08370

-20-

- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit Schutzfunktion mindestens eine Hydroxygruppe enthält.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxygruppenhaltige Verbindung ein Polyol ist, insbesondere ein mehrwertiger Alkohol in Form von Trimethylolpropan, Glykol, Diethylenglykol, Butantriol, Pentantriol, Hexantriol und/oder Pentaerythritol oder ein Polymer mit mehr als zwei Hydroxygruppen, insbesondere Polyvinylalkohol.

5

- 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das redispergierbare pulvrige Material durch Trocknen, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen, gewonnen wird.
- 10. Verwendung des redispergierbaren Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörtel, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionsfarben und Glasfaserverbundsystemen.

\* \* \*

### TIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 99/08370 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/42 C08G C08G81/02 C08G85/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO8F CO8G CO9D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Y DE 44 02 408 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 1 - 103 August 1995 (1995-08-03) cited in the application page 2, line 42 -page 4, line 39; claims EP 0 212 125 A (SCM CORPORATION) 1 - 104 March 1987 (1987-03-04) claims 1-16 Υ EP 0 187 040 A (NESTE OY) 1-10 9 July 1986 (1986-07-09) cited in the application claims 1-11; figure 1 EP 0 818 496 A (DOW CORNING CORPORATION) Y 1 - 1014 January 1998 (1998-01-14) claims 1-11 Χİ Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member or the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 23 February 2000 01/03/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

Permentier, W

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ints ional Application No PCT/EP 99/08370

212		PCI/EP 99/083/0
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 85 04891 A (BP CHEMICALS LTD.) 7 November 1985 (1985-11-07) cited in the application claims 1-15	1
A	US 4 618 650 A (A. F. HALASA) 21 October 1986 (1986-10-21) claims 1-19	1
4	EP 0 449 413 A (ICI) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1-23	1
A	EP 0 203 391 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 3 December 1986 (1986-12-03) claims 1-28	1.
A	GB 2 192 891 A (BP CHEMICALS LTD.) 27 January 1988 (1988-01-27) claims 1-9	1
		·
İ		
		<i>d</i> .
,		~~

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

inte onal Application No PCT/EP 99/08370

					101/2	. 99/083/0
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE	4402408	A	03-08-1995	AT AU CA CN DE WO EP FI JP US	159271 T 681747 B 1456995 A 2182202 A 1139945 A 59500807 D 9520626 A 0741759 A 962900 A 9501983 T 5753733 A	15-11-1997 04-09-1997 15-08-1995 03-08-1995 08-01-1997 20-11-1997 03-08-1995 13-11-1996 19-07-1996 25-02-1997 19-05-1998
EP	212125	Α	04-03-1987	US US AU JP	4608421 A 4683271 A 5899286 A 62043425 A	26-08-1986 28-07-1987 24-12-1986 25-02-1987
EP	187040	Α	09-07-1986	FI AU CA DK FI IN JP NO US	845110 A 589187 B 5877686 A 1264398 A 596985 A 864934 A,B 167371 A 61155412 A 855135 A 4937284 A	22-06-1986 05-10-1989 24-12-1987 09-01-1990 22-06-1986 02-12-1986 20-10-1990 15-07-1986 23-06-1986 26-06-1990
EP	818496	A	14-01-1998	JP	10060217 A	03-03-1998
WO	8504891	A	07-11-1985	ATTUUUUUAAAACCCDDKKPPSSSSIIPPPDJJJJ	68808 T 40562 T 609832 B 1848788 A 592044 B 1848888 A 580766 B 4160385 A 576581 B 4292085 A 1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 542497 A 542498 A 551318 A 851616 A, B 855059 A, B 1930620 C 6062841 B 61246231 A 2106874 C	

ساسم الطآلاطة.

•

.nformation on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 99/08370

Patent document cited in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
WO 8504891	A		JP JP JP KR MX NO NO NZ PT US US	6049149 A 8026104 B 7064927 B 61501929 T 9001946 B 167518 B 851615 A,B, 855097 A 211870 A 80337 A,B 80338 A,B 4883832 A 4831076 A 4723026 A	22-02-1994 13-03-1996 12-07-1995 04-09-1986 26-03-1990 25-03-1993 25-10-1985 17-12-1985 28-07-1988 01-05-1985 01-05-1985 28-11-1989 16-05-1989 02-02-1988
US 4618650	A	21-10-1986	AU AU BR CA DE EP IL IN JP JP JP KR MX ZA	579075 B 6219486 A 8604054 A 1272837 A 3682158 A 0217723 A 79908 A 167972 A 1907454 C 6029326 B 62059633 A 9305397 B 165972 B 8606335 A	10-11-1988 05-03-1987 17-11-1987 14-08-1990 28-11-1991 08-04-1987 29-11-1990 19-01-1991 24-02-1995 20-04-1994 16-03-1987 19-06-1993 15-12-1992 25-03-1987
EP 449413	A	02-10-1991	AT AU CA DE DE ES JP PT US ZW ZA	131834 T 647089 B 7355491 A 2037365 A 69115535 D 69115535 T 2082128 T 5017536 A 97113 A 5274064 A 1591 A 9101407 A	15-01-1996 17-03-1994 03-10-1991 24-09-1991 01-02-1996 13-06-1996 16-03-1996 26-01-1993 29-11-1991 28-12-1993 30-10-1991 25-03-1992
EP 203391	A	03-12-1986	US AU AU CA ES JP KR MX	4623697 A 562197 B 5670486 A 1266941 A 554504 A 61264008 A 9007878 B 163676 B	18-11-1986 04-06-1987 15-01-1987 20-03-1990 16-10-1987 21-11-1986 22-17-1990 12-06-1992
GB 2192891	Α	27-01-1988	NONE		

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08370 a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08F8/42 C08G81/02 C08G81/02 C08G85/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO8F CO8G CO9D Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Y DE 44 02 408 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 1-10 3. August 1995 (1995-08-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 39: Ansprüche 1-11 EP 0 212 125 A (SCM CORPORATION) 1-10 4. März 1987 (1987-03-04) Ansprüche 1-16 Υ EP 0 187 040 A (NESTE OY) 1 - 109. Juli 1986 (1986-07-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11; Abbildung 1 Υ EP 0 818 496 A (DOW CORNING CORPORATION) 1 - 1014. Januar 1998 (1998-01-14) Ansprüche 1-11 X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidien, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23. Februar 2000 01/03/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

Permentier, W

## INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeicher PCT/EP 99/08370

		/EP 99/08370
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie <sup>3</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Te	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 85 04891 A (BP CHEMICALS LTD.) 7. November 1985 (1985-11-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15	1
A	US 4 618 650 A (A. F. HALASA) 21. Oktober 1986 (1986-10-21) Ansprüche 1-19	1
A	EP 0 449 413 A (ICI) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Ansprüche 1-23	1
A	EP 0 203 391 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 3. Dezember 1986 (1986-12-03) Ansprüche 1-28	1
Α	GB 2 192 891 A (BP CHEMICALS LTD.) 27. Januar 1988 (1988-01-27) Ansprüche 1-9	1
	<del></del>	
	·	

Angaben zu Veröffentlichur. sin, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen PCT/EP 99/08370

	cherchenberich		Datum der		litglied(er) der	Datum der	_
	tes Patentdokun		Veröffentlichung	<u> </u>	Patentfamilie	Veröffentlichung	
UE	4402408	Α	03-08-1995	AT	159271 T	15-11-1997	
				AU	681747 B	04-09-1997	
	•			AU	1456995 A	15-08-1995	
				CA	2182202 A	03-08-1995	
				CN DE	1139945 A	08-01-1997	
				MO	59500807 D	20-11-1997	
				WO EP	9520626 A 0741759 A	03-08-1995	
				FI	962900 A	13-11-1996	
				JP	9501983 T	19-07-1996 25-02-1997	
				US	5753733 A	19-05-1998	
			04 02 1007				
C.F	212125	Α	04-03-1987	US US	4608421 A 4683271 A	26-08-1986 28-07-1987	
				AU	5899286 A	24-12-1986	
				JP	62043425 A	25-02-1987	
	 187040		00 07 1006				
C.F	10/040	Α	09-07-1986	FI AU	845110 A	22-06-1986	
				AU AU	589187 B 5877686 A	05-10-1989	
				CA	1264398 A	24-12-1987	
				DK	596985 A	09-01-1990 22-06-1986	
				FI	864934 A,		
				IN	167371 A	20-10-1990	
				JP	61155412 A	15-07-1986	
				NO	855135 A	23-06-1986	
				US	4937284 A	26-06-1990	
EP 3	818496	Α	14-01-1998	JP	10060217 A	03-03-1998	
WO	 8504891	 А	07-11-1985	AT	68808 T	15-11-1991	
				AT	40562 T	15-02-1989	
				AU	609832 B	09-05-1991	
				AU	1848788 A	27-10-1988	
				AU	592044 B	21-12-1989	
				AU	18 <b>48</b> 888 A	27-10-1988	
				AU	580766 B	02-02-1989	
				AU	4160385 A	31-10-1985	
				AU	576581 B	01-09-1988	
				AU	4292085 A	15-11-1985	
				CA	1256618 A	27-06-1989	
				CA	1276162 A	13-11-1990	
				CA	1308206 A	29-09-1992	
				DE	3584469 A	28-11-1991	
				DK	182085 A	25-10-1985	
				DK	609485 A	30-12-1985	
				EP CD	0162588 A	27-11-1985	
				EP CS	0162589 A	27-11-1985	
				ES ES	542497 A	01-11-1987	
				ES	542498 A 549245 A	16-04-1986 16-04-1986	
				ES	551318 A	16 <b>-</b> 04-1986 16 <b>-</b> 04-1987	
				FI	851616 A,		
2+				FI	855059 A,		
				JP	1930620 C	12-05-1995	
				JP	6062841 B	17-08-1994	
				JP	61246231 A	01-11-1986	
				JP	2106874 C	06-11-1996	
						00 11 1770	

### INTERNATIONALER RHERCHENBERICHT

Ängaben zu Veröffentlichu. "en, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte phales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08370

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8504891 A		JP 6049149 A JP 8026104 B JP 7064927 B JP 61501929 T KR 9001946 B MX 167518 B NO 851615 A,B, NO 855097 A NZ 211870 A PT 80337 A,B PT 80338 A,B US 4883832 A US 4831076 A US 4723026 A	22-02-1994 13-03-1996 12-07-1995 04-09-1986 26-03-1990 25-03-1993 25-10-1985 17-12-1985 28-07-1988 01-05-1985 01-05-1985 28-11-1989 16-05-1989 02-02-1988
US 4618650 A	21-10-1986	AU 579075 B AU 6219486 A BR 8604054 A CA 1272837 A DE 3682158 A EP 0217723 A IL 79908 A IN 167972 A JP 1907454 C JP 6029326 B JP 62059633 A KR 9305397 B MX 165972 B ZA 8606335 A	10-11-1988 05-03-1987 17-11-1987 14-08-1990 28-11-1991 08-04-1987 29-11-1990 19-01-1991 24-02-1995 20-04-1994 16-03-1987 19-06-1993 15-12-1992 25-03-1987
EP 449413 A	02-10-1991	AT . 131834 T AU 647089 B AU 7355491 A CA 2037365 A DE 69115535 D DE 69115535 T ES 2082128 T JP 5017536 A PT 97113 A US 5274064 A ZW 1591 A ZA 9101407 A	15-01-1996 17-03-1994 03-10-1991 24-09-1991 01-02-1996 13-06-1996 16-03-1996 26-01-1993 29-11-1991 28-12-1993 30-10-1991 25-03-1992
EP 203391 A	03-12-1986	US 4623697 A AU 562197 B AU 5670486 A CA 1266941 A ES 554504 A JP 61264008 A KR 9007878 B MX 163676 B	18-11-1986 04-06-1987 15-01-1987 20-03-1990 16-10-1987 21-11-1986 22-10-1990 12-06-1992
GB 2192891 A	27-01-1988	KEINE	

### PATENT COOPERATION TREATY

# **PCT**

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 1320/9-PCT	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificationofTransmittalofInternational Prelimir Examination Report (Form PCT/IPEA/416)				
International application No.	International filing date (day/r	nonth/year)	Priority date (day/month/year)			
PCT/EP99/08370 02 November 1999 (02.11.99) 03 November 1998 (03.						
International Patent Classification (IPC) of CO8F 8/42, CO8G 81/02, 85/0						
Applicant	ELOTEX AG					
and is transmitted to the applicar	at according to Article 36.		national Preliminary Examining Authority			
2. This REPORT consists of a total	of 6 sheets, including	ng this cover s	heet.			
amended and are the basis		ining rectifica	on, claims and/or drawings which have been ations made before this Authority (see Rule			
These annexes consist of	a total of sheets.					
3. This report contains indications i	relating to the following items:					
I Basis of the repo	ort					
II Priority						
III Non-establishme	ent of opinion with regard to novelt	y, inventive st	ep and industrial applicability			
IV Lack of unity of	invention					
V Reasoned statem	ent under Article 35(2) with regard	to novelty, in	ventive step or industrial applicability;			
VI Certain documer						
	n the international application		_			
VIII   Certain observat	ions on the international application	1				
Date of submission of the demand	Data a	f completion of	of this report			
•		_	•			
17 May 2000 (17.	US.UU)	05 Fe	ebruary 2001 (05.02.2001)			
Name and mailing address of the IPEA/I	EP Autho	Authorized officer				
Facsimile No	Toloni	one No				

THIS PACE BLANK IS FOUN

International application No.

PCT/EP99/08370

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of the report				
1. With regard to the elements of the international application:*				
		the inte	mational application as originally filed	
	$\overline{\boxtimes}$	the des	cription:	91. 1
		pages	1-18	, as originally filed
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
	$\square$	the clai		
		pages	1-10	, as originally filed
		pages	, as amended (together with any	statement under Article 19
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
	П	the dra	wings:	
		pages		, as originally filed
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
		the seane	ence listing part of the description:	
	ш'	pages		, as originally filed
		pages		
		pages	, filed with the letter of	
	the in Thes	the lan the lan the lan or 55.3	Inguage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).  Inguage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examin (3).	which is: b)). ation (under Rule 55.2 and/
3.	With	minary e	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international aparamination was carried out on the basis of the sequence listing:	oplication, the international
	$\sqsubseteq$		ned in the international application in written form.	
	$\mathbb{H}$		ogether with the international application in computer readable form.	
	H		ned subsequently to this Authority in written form.	
	$\vdash$		ned subsequently to this Authority in computer readable form.	
			tatement that the subsequently furnished written sequence listing does not go bey ational application as filed has been furnished.	ond the disclosure in the
			tatement that the information recorded in computer readable form is identical to the vurnished.	written sequence listing has
4.		The ar	nendments have resulted in the cancellation of:	
			the description, pages	•
			the claims, Nos.	
			the drawings, sheets/fig	
5.			port has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	have been considered to go
* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).				
** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.				
_				

THIS PAGE BLANK USPICI

#### INTERNATIONAL PREZIMINARY EXAMINATION REPORT

nternational application No.

PCT/EP 99/08370

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	; ;	YES
	Claims	1-10	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

the set of the site of

#### 2. Citations and explanations

The subject matter of the present application is not novel (PCT Article 33(2)) for the following reasons:

The examples in the application demonstrate that the reaction of the protective groups with the polymer silanol groups occurs during polymerisation at 70-90°C (Examples 1-6) or after polymerisation is achieved by agitating the reaction mixture for a short time at room temperature (Examples 9-13), producing the claimed redispersible material.

DE-A-44 02 408 (D1) describes precisely these reaction conditions. Even if "protective groups" are not mentioned, the materials in D1 are nevertheless based on polymers whose silanol groups "are provided with protective groups within the meaning of the present invention", the "protective groups" being derived for example from polyvinyl alcohol (see Claim 6, page 4, lines 59-68; page 5, lines 47-56; and Examples 1 and 7).

Independently of the fact that a "protective group principle" cannot be directly and unambiguously derived from the teaching of D1, the materials in D1 are detrimental to the novelty of the subject matter of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

### INTERNATIONAL PROLIMINARY EXAMINATION REPORT

nternational application No. PCT/EP 99/08370

present application because of their structural features.

The applicant's observation that D1 aims at "permanent" bonds in the form of C-Si-O-Si bonds is totally irrelevant to the question of novelty. Firstly, the feature "permanent" or "reversible" bonding is not defined in Claim 1, not even indirectly by the expression "protective groups". Secondly, it would still be necessary to specify in what (processing) conditions during redispersion (temperature, pressure, dispersion pH value, etc.) a bond would be regarded as "reversible". These features are also missing in Claim 1. It is not possible to perceive, nor is there any proof, that the "protective colloid" polyvinylpyrrolidone mentioned in D1 could not act as a "protective group" within the meaning of the present invention. Moreover, D1 discloses a series of other compounds (page 4, lines 59-67) which could fulfil this function. The surmise expressed by the applicant that the use of polyvinylpyrrolidone would lead to nonredispersible powders cannot be accepted, since the object of D1 is precisely the production of redispersible compositions (see the abstract, the description and the examples).

Applications of these materials as building materials have been tested, and they have been found to show good properties such as adhesive pull strength, bending tensile strength and compressive strength (see data in Table 2).

The subject matter of the present application therefore does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)) either.

In view of the teaching of EP-A-0 187 040 (D3), it is not possible to refute the applicant's affirmation that "the plastic material of D3 is not redispersible".

THIS PAGE BLANK USPION

### INTERNATIONAL PROLIMINARY EXAMINATION REPORT

ernational application No. PCT/EP 99/08370

#### VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The wording of Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 6 because the following features, which in the opinion of the competent Examining Authority are essential, are not defined:

It is clear from page 10, lines 2, 11 and 13, and from all of the examples, that the material is redispersible only in water and not in any solvents. Unquestionably, a novel and inventive product is to be protected and therefore, under no circumstances can it "be part of the basic knowledge of a competent person skilled in the art" that the material in question could be redispersible in other solvents (than those which are undoubtedly described in the application). Of course, further tests could have supported the applicant's point of view, but corresponding proof has not been submitted.

The entire teaching of the application shows that the material which is redispersible in water **essentially** comprises the polymer with (partially) protected silanol groups, not just "traces" of said polymer.

Neither the applicant's explanations, nor the general part or even the example in the application show that the problem addressed has been successfully solved over the entire claimed range, that is also by those materials that contain only very small amounts of the (partially) blocked silanol group-containing polymer.

Regarding the invitation to restrict the claims which, according to the applicant, is presumably unjustified

FILE PACE BLANK USPROI

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

ational application No.
PCT/EP 99/08370

VIII. Certain observations on the international application

because "these restrictions would allow competitors to easily circumvent the teaching of the invention", it should be noted that this aspect does not represent a criterion for the clarity required in PCT Article 6 and therefore cannot be used as an argument against the proposed complementary information.

THE ORGE LAND BEEN THE ORGE OF

# VERTRAG ÜLER DIE INTERNATIONALE ZUMMENABBEIT AUF DEN

**GEBIET DES PATENTWESENS** 

## **PCT**

REC'D 08 FEB 2001

WiPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

			(7 trancer do dirid	- lege	17010	
Aktenzeich 1320/9-F		s Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORG	EHEN	siehe Mittei vorläufigen	lung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internation	ales A	ktenzeichen	Internationales Anmelde	datum(Tag	/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/EP	99/08	3370	02/11/1999		·	03/11/1998
Internation C08F8/4		atentklassifikation (IPK) oder i	nationale Klassifikation und	IPK		1.
Anmelder				<u> </u>	<u> </u>	
ELOTEX	AG	et al.				
1. Diese Behö	er inte rde e	ernationale vorläufige Prüf rstellt und wird dem Anme	ungsbericht wurde von elder gemäß Artikel 36 i	der mit de übermittel	er internatio t.	nalen vorläufigen Prüfung beauftragten
2. Diese	er BEi	RICHT umfaßt insgesamt	6 Blätter einschließlich	n dieses D	eckblatts.	
u E	ind/od Behör	der Zeichnungen, die geär	ndert wurden und diese chtigungen (siehe Rege	m Bericht	zugrunde l	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser t 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
3. Diese	r Ber	icht enthält Angaben zu fo	olgenden Punkten:			
1	$\boxtimes$	Grundlage des Berichts				
H		Priorität				
Ш		Keine Erstellung eines C	autachtens über Neuhe	it, erfinde	rische Tätig	keit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV		Mangelnde Einheitlichke			•	,
V	$\boxtimes$	Begründete Feststellung gewerblichen Anwendba	ı nach Artikel 35(2) hins arkeit; Unterlagen und E	sichtlich de Erklärunge	er Neuheit, en zur Stütz	der erfinderischen Tätigkeit und der rung dieser Feststellung
VI		Bestimmte angeführte U	nterlagen			_
VII		Bestimmte Mängel der in	nternationalen Anmeldu	ing	•	
VIII	Ճ	Bestimmte Bemerkunge	n zur internationalen Ar	nmeldung		
Datum der I	Einreid	chung des Antrags		Datum dei	r Fertigstellur	ng dieses Berichts
17/05/200	00			05.02.200	1	
	auftrag	schrift der mit der internation ten Behörde:	alen vorläufigen	Bevollmäc	htigter Bedie	nsteter (1980) MICHAEL
<b>)</b>	D-80	päisches Patentamt 1298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 (	epmu d	Lux, R		St. Francisco
	Fax:	+49 89 2399 - 4465		Tel Nr ±4	9 89 2399 85	593

Tel. Nr. +49 89 2399 8593

THIS PREE BLANK USPON



Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08370

	I.	Grun	dlage	des B	richts
--	----	------	-------	-------	--------

1.	Art nic	ikel 14 hin vorgelegi	erstellt auf der Grundlage ( <i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforder</i> It wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und s e keine Änderungen enthalten.):	rung nach sind ihm
	1-1	8	ursprüngliche Fassung	
	Pa	tentansprüche, Nr.	:	
	1-1	0	ursprüngliche Fassung	
_				
2.	die	internationale Anme	he: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, hts anderes angegeben ist.	e, in der sofern
		Bestandteile stande gereicht; dabei hand	en der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache delt es sich um	
		die Sprache der Üb Regel 23.1(b)).	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worde	en ist (nach
		die Veröffentlichun	ngssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).	
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereic .2 und/oder 55.3).	ht worden
3.	Hin inte	sichtlich der in der ir rnationale vorläufige	nternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäureseque</b> e Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:	enz ist die
		in der internationale	en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.	
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.	
		bei der Behörde na	achträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.	
		bei der Behörde na	achträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.	
		Die Erklärung, daß Offenbarungsgehal	das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den It der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorge	legt.
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen entsprechen, wurde vorgelegt.	
4.	Auf	grund der Änderung	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:	
		Beschreibung,	Seiten:	
		Ansprüche,	Nr.:	
		Zeichnungen,	Blatt:	

THIS PACE BLANK HERION

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08370

5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus de	en
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich	
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).	

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

1-10

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und d r gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-10

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-10

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

ANS PAGE BLANK USPION

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

#### Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Der vorliegenden Anmeldungsgegenstand ist aus folgenden Gründen nicht neu (Art. 33 (2) PCT:

Mit den Beispielen der Anmeldung wird demonstriert, daß die Reaktion der Schutzgruppen mit den Silanolgruppen des Polymers während der Polymerisation bei 70 bis 90 °C (Beispiele 1-6) bzw. nach erfolgter Polymerisation mittels kurzzeitigem Rühren bei Raumtemperatur (Beispiele 9-13) erfolgt und damit das beanspruchte redispergierbare Material erhalten wird.

Genau diese Reaktionsbedingungen werden in D1 (DE-A-4 402 408) vorbeschrieben. Auch wenn hier nicht von "Schutzgruppen" gesprochen wird, so basieren die Materialien von D1 dennoch auf Polymeren, deren Silanolgruppen mit "Schutzgruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung versehen sind", wobei die "Schutzgruppen" z.B. von Polyvinylalkohol abgleitet sind (siehe Anspruch 6, Seite 4, Zeilen 59-68, Seite 5, Zeilen 47-56 sowie Beispiele 1 und 7).

Ungeachtet der Tatsache, daß ein "Schutzgruppenprinzip" der Lehre von D1 nicht unmittelbar und eindeutig entnommen werden kann, stehen die Materialien aus D1 aufgrund ihrer strukturellen Merkmale dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung neuheitsschädlich entgegen.

Die Anmerkung des Anmelders, D1 würde auf "permanente" Bindungen in Form von C-Si-O-Si-Bindungen abzielen ist für die Neuheitsfrage völlig unerheblich. Einerseits ist das Merkmal "permanente" bzw. "reversible" Bindungsbildung im Anspruch 1 nicht definiert, auch nicht indirekt über den Ausdruck "Schutzgruppen". Andererseits wäre noch zu spezifizieren unter welchen (Verarbeitungs)Bedingungen bei der Redispergierung (Temperatur, Druck, pH-Wert der Dispersion, etc.) eine Bindung als "reversibel" zu bezeichnen wäre. Auch diese Merkmale fehlen in Anspruch 1. Es ist nicht ersichtlich und es liegen auch keine Beweismittel vor, die zeigen würden, daß das in D1 genannte "Schutzkolloid" Polyvinylpyrrolidon nicht als "Schutzgruppe" im Sinne der vorliegenden Erfindung wirken könnte. Außerdem wird in D1 eine Reihe weiterer Verbindungen offenbart (vgl. Seite 4, Zeilen 59-67), die diese Funktion übernehmen könnten. Die vom Anmelder geäußerte Mutmaßung, die Verwendung von

THIS PACE BLANK USPROY

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Polyvinylpyrrolidon würde zu nichtredispergierbaren Pulvern führen, ist absolut nicht nachvollziebar, denn die Aufgabe von D1 ist gerade die Bereitstellung von redispergierbaren Zusammensetzungen (siehe Zusammenfassung, Beschreibung und Beispiele).

Diese Materialien wurden anwendungstechnisch in Baustoffen geprüft und es wurden dabei gute Eigenschaften wie Haftzugfestigkeit, Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit festgestellt (vgl. Daten der Tabelle 2).

Damit beruht der vorliegenden Anmeldungsgegenstand auch nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT).

Hinsichtlich der Lehre von D3 (EP-A-0 187 040) kann die Behauptung des Anmelders, "das Kunststoffmaterial nach D3 sei nicht <u>redispergierbar</u>", nicht widerlegt werden.

### Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der Wortlaut von Anspruch 1 erfüllt nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT, weil folgende, nach Ansicht der beauftragten Prüfungsbehörde essentiellen, Merkmale nicht definiert sind:

Aus Seite 10, Zeilen 2, 11 und 13 sowie allen Beispielen ist ersichtlich, daß das Material <u>nur</u> in <u>Wasser</u> und nicht in <u>beliebigen</u> Lösungsmitteln redispergierbar ist. Zweifellos soll doch ein neues und erfinderisches Produkt unter Schutz gestellt werden und somit kann es unter keinen Umständen "zum Basiswissen des zuständigen Fachmanns gehören", in welchen <u>anderen</u> Lösungsmitteln (als diejenigen, die der Beschreibung zweifelsfrei zu entnehmen sind) das in Frage stehende Material redispergierbar sein könnte. Natürlich hätten weitere Versuche den Standpunkt des Anmelders untermauern können. Entsprechende Beweismittel wurden jedoch nicht vorgelegt.

Die gesamte Lehre der Anmeldung zeigt, daß das in Wasser redispergierbare Material <u>im wesentlichen</u> aus dem Polymer mit (partiell) geschützten Silanolgruppen besteht und nicht etwa nur "Spuren" des besagten Polymers umfaßt.

AND PAGE BLANK USPION

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08370

Weder die Ausführungen des Anmelders noch der allgemeine Teil oder gar die Beispiel zeigen, daß die gestellte Aufgabe über den gesamten beanspruchten Bereich gelöst wurde, also auch solche Materialien, die nur sehr geringe Mengen des (teil)blockierten silanolgruppenhaltigen Polymers enthalten, zum gewünschten Erfolg führen.

Hinsichtlich der vom Anmelder diesbezüglich angesprochenen, angeblich ungerechtfertigt gestellten Einschränkungsforderungen, die eine "leichte Umgehungsmöglichkeit der erfindungsgemäßen Lehre für Wettbewerber ermöglichen würde", ist anzumerken, daß dieser Aspekt kein Kriterium für die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit eines Anspruchs darstellt und somit auch nicht als Argument gegen die vorgeschlagenen Ergänzungen dienen kann.

THIS PAGE BLANK HERTON

**VERTR** 

## ÜBER DIE INTERNATIONALE Z MMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

### **PCT**

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regein 43 und 44 PCT)

Aktenzelchen des Anmelders oder Anwalts 1320/9-PCT	Recherchenbert	über die Übermittlung des internationalen chts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit istehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätedatum (Tag/Monat/Jahr)
	(Tag/Monat/Jahr)	
PCT/EP 99/08370	02/11/1999	03/11/1998
ELOTEX AG et al.		
Dieser Internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem im	ternationalen Büro übermittelt.	·
		r. annten Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts     Unelebelieb des Convente let die bete	modernolo Dockombo and Jos Ocasa Research	las bitamatlandan Anmalduna ta das Casacha
	mationale Hecherche auf der Grundlage d Jereicht wurde, sofern unter diesem Punkt	ler internationalen Anmeldung in der Sprache nichts anderes angegeben ist.
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		orde eingereichten Übersetzung der internationalen
Recherche auf der Grundlage des S	n Anmeldung offenbarten <mark>Nucleotid– und</mark> Jequenzprotokolis durchgeführt worden, de Idung in Schrifiicher Form enthalten ist.	Voder Aminosäuresequenz ist die internationale as
	onalen Anmeldung in computeriesbarer Fo	orm eingereicht worden ist.
bel der Behörde nachträglic	h in schriftlicher Form eingereicht worden	ist.
bel der Behörde nachträglic	h in computerlesbarer Form eingereicht w	orden lst.
	nträglich eingereichte schriftliche Sequenz im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde v	protokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der orgelegt.
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßten Information	en dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hal	on sich als nicht recherchierbar erwie:	sen (siehe Feld I).
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).	
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	dung	
wird der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehmigt.	
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:	••
5. Hinsichtlich der <b>Zusammenfassung</b>		
wurde der Wortlaut nach Re	Innerhalb eines Monats nach dem Datum	Fassung von der Behörde festgesetzt. Der n der Absendung dieses internationalen
	st mit der Zusammenfassung zu veröffent	
wie vom Anmelder vorgesch	•	kelne der Abb.
	ine Abbildung vorgeschlagen hat.	
weli diese Abbildung die Erf	indung besser kennzelchnet.	

THIS PREE BLANK HERION

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F8/42 C08G81/02 C08G85/00

Nach der Internationalen Patentidasstfikation (IPK) oder nach der nationalen Klasstfikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08G C09D

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowelt diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evti. verwendete Suchbegriffe)

**		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 44 02 408 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 3. August 1995 (1995-08-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 39; Ansprüche 1-11	1–10
Υ	EP 0 212 125 A (SCM CORPORATION) 4. März 1987 (1987–03–04) Ansprüche 1–16	1-10
Υ	EP 0 187 040 A (NESTE OY) 9. Juli 1986 (1986-07-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11; Abbildung 1	1-10
Υ	EP 0 818 496 A (DOW CORNING CORPORATION) 14. Januar 1998 (1998-01-14) Ansprüche 1-11	1-10

enthenmen	
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werder soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche  23. Februar 2000	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 01/03/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Filipsvijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3018	Bevollmächtigter Bedlensteter Permentier, W

X Siehe Anhang Patentfamille

1

THIS PAGE BLANK USPION

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aldenzeichen PCT/EP 99/08370

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorle®	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowett erforderlich unter Angabe der In Betra	cht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 85 04891 A (BP CHEMICALS LTD.) 7. November 1985 (1985-11-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15		1
A	US 4 618 650 Å (A. F. HALASA) 21. Oktober 1986 (1986-10-21) Ansprüche 1-19		1
A	EP 0 449 413 A (ICI) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Ansprüche 1-23		1
A	EP 0 203 391 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 3. Dezember 1986 (1986-12-03) Ansprüche 1-28		1
A	GB 2 192 891 A (BP CHEMICALS LTD.) 27. Januar 1988 (1988-01-27) Ansprüche 1-9		1
	*****		
·			
	·		
		e <sup>c</sup>	
	·		47

1

THE PAGE BLANK USPRO

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

nternational Application No PCT/EP 99/08370

		PCT/EP 99/08370				
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE	4402408	A	03-08-1995	AT	159271 T	15-11-1997
				AU	681747 B	04-09-1997
			•	AU	1456995 A	15-08-1995
				CA	2182202 A	03-08-1995
				CN	1139945 A	08-01-1997
				DE	59500807 D	20-11-1997
				MO	9520626 A	03-08-1995
				EP	0741759 A	13-11-1996
			•	FI	962900 A	19-07-1996
				JP	9501983 T	25-02-1997
				US	5753733 A	19-05-1998
EP	212125	Α	04-03-1987	US	4608421 A	26-08-1986
				US	4683271 A	28-07-1987
				AU	5899286 A	24-12-1986
				JP	62043425 A	25-02-1987 
EP	187040	A	09-07-1986	FI	845110 A	22-06-1986
				AU	589187 B	05-10-1989
				AU	5877686 A	24-12-1987
				CA	1264398 A	09-01-1990
				DK	596985 A	22-06-1986
				FI	864934 A,B,	02-12-1986
				IN	167371 A	20-10-1990
				JP	61155412 A	15-07-1986
				NO	855135 A	23-06-1986
				ÜS	4937284 A	26-06-1990
EP	818496	A	14-01-1998	JP	10060217 A	03-03-1998
WO	8504891	Α	07-11-1985	AT	68808 T	15-11-1991
				ΑT	40562 T	15-02-1989
				AU	609832 B	09-05-1991
				AU	1848788 A	27-10-1988
				AU	592044 B	21-12-1989
				AU	1848888 A	27-10-1988
			·	AU	580766 B	02-02-1989
				AU	4160385 A	31-10-1985
				AU	576581 B	01-09-1988
				AU	4292085 A	15-11-1985
				AU	9636VQ3 A	12-11-1202
				CA	1256618 A	27-06-1989
				CA CA	1256618 A 1276162 A	27-06-1989 13-11-1990
				CA CA CA	1256618 A 1276162 A 1308206 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992
				CA CA CA DE	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991
				CA CA CA DE DK	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985
				CA CA CA DE DK DK	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985
				CA CA DE DK DK EP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985
				CA CA CA DE DK DK	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985
				CA CA DE DK DK EP EP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985
				CA CA DE DK DK EP EP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 01-11-1987
				CA CA DE DK DK EP ES ES	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986
			·	CA CA DE DK DK EP ES ES	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 549245 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986 16-04-1986
			•	CA CA DE DK DK EP ES ES ES	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 549245 A 551318 A	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986 16-04-1987
			·	CA CA DE DK DK EP ES ES ES	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 549245 A 551318 A 851616 A,B,	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1985 01-11-1987 16-04-1986 16-04-1987 25-10-1985
				CA CA DE DK EP ES ES ES FI	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 549245 A 551318 A 851616 A,B, 855059 A,B,	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1985 01-11-1987 16-04-1986 16-04-1987 25-10-1985 18-12-1985
				CA CA DE DK EP ES ES FI JP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 551318 A 851616 A,B, 855059 A,B, 1930620 C	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986 16-04-1987 25-10-1985 18-12-1985 12-05-1995
				CA CA DE DK EP ES ES FI JP JP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 551318 A 851616 A,B, 855059 A,B, 1930620 C 6062841 B	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986 16-04-1987 25-10-1985 18-12-1985 12-05-1995 17-08-1994
				CA CA DE DK EP ES ES FI JP	1256618 A 1276162 A 1308206 A 3584469 A 182085 A 609485 A 0162588 A 0162589 A 542497 A 542498 A 551318 A 851616 A,B, 855059 A,B, 1930620 C	27-06-1989 13-11-1990 29-09-1992 28-11-1991 25-10-1985 30-12-1985 27-11-1985 27-11-1987 16-04-1986 16-04-1987 25-10-1985 18-12-1985 12-05-1995

THIS PAGE BLANK USPO

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

rternational Application No PCT/EP 99/08370

Patent do cited in sea		Publication date		Patent family member(s)	Publication dat
WO 8504	891 A		JP	6049149 A	22-02-1994
			JP	8026104 B	13-03-1996
			JP	7064927 B	12-07-1995
			JP	61501929 T	04-09-1986
			KR	9001946 B	26-03-1990
			MX	167518 B	25-03-1993
		•	NO	851615 A,B,	25-10-1985
			NO	855097 A´	17-12-1985
			NZ	211870 A	28-07-1988
			PT	80337 A,B	01-05-1985
			PT	80338 A,B	01-05-1985
			US	4883832 A	28-11-1989
			US	4831076 A	16-05-1989
			US	4723026 A	02-02-1988
US 4618	650 A	21-10-1986	AU	579075 B	10-11-1988
			AU	6219486 A	05-03-1987
			BR	8604054 A	17-11-1987
			CA	1272837 A	14-08-1990
			DE	3682158 A	28-11-1991
			EP	0217723 A	08-04-1987
			IL	79908 A	29-11-1990
			IN	167972 A	19-01-1991
			JP	1907454 C	24-02-1995
			JP	6029326 B	20-04-1994
			JP	62059633 A	16-03-1987
			KR	9305397 B	19-06-1993
			MX	165972 B	15-12-1992
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	ZA	8606335 A	25-03-1987 
EP 4494	13 A	02-10-1991	AT	131834 T	15-01-1996
			AU	647089 B	17-03-1994
			AU	7355491 A	03-10-1991
			CA	2037365 A	24-09-1991
			DE	69115535 D	01-02-1996
			DE	69115535 T	13-06-1996
			ES	2082128 T	16-03-1996
		•	<u>JP</u>	5017536 A	26-01-1993
			PT	97113 A	29-11-1991
			US	5274064 A	28-12-1993
			ZW	1591 A	30-10-1991
			ZA	9101407 A	25-03-1992 
EP 2033	91 A	03-12-1986	US	4623697 A	18-11-1986
			AU	562197 B	04-06-1987
			UA	5670486 A	15-01-1987
			CA	1266941 A	20-03-1990
			ES	554504 A	16-10-1987
			JP	61264008 A	21-11-1986
			KR	9007878 B	22-10-1990
			MX 	163676 B	12-06-1992 
GB 2192	891 A	27-01-1988	NON	E	

THIS PAGE BLANK WSPION